

ACCESSION NUMBER: 1993:222976 CAPLUS
DOCUMENT NUMBER: 118:222976
TITLE: Photochromic molding materials
INVENTOR(S): Tanaka, Takashi; Imura, Tomohito; Momota, Junji
PATENT ASSIGNEE(S): Tokuyama Soda Co., Ltd., Japan
SOURCE: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 26 pp.
CODEN: JKXXAF
DOCUMENT TYPE: Patent
LANGUAGE: Japanese
FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1
PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 03282445	A2	19911212	JP 1990-188004	19900718
JP 3047434	B2	20000529		

PRIORITY APPLN. INFO.:

JP 1990-75678 A1 19900327

AB A photochromic molding material containing photochromic compds. with different fatigue lives comprises a dispersion of a photochromic compound with a short fatigue life in a polymer which is surface-treated with a photochromic compound having a long fatigue life. Typically photochromic compds. such as chromene, fulgide, fulgimide, and spirooxazine derivs. are used. The photochromic material improves the durability of the photochromic effect, provides a variety of neutral tints including gray, brown, and amber, and is useful for photochromic lenses, optical filters, display devices, and recording materials.

IT 139454-02-7 139454-07-2

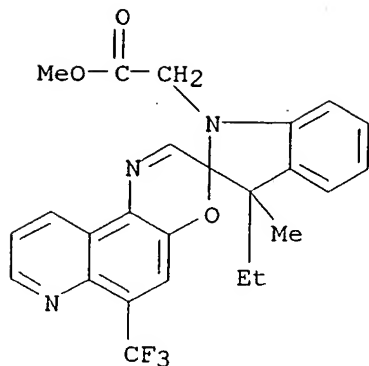
RL: USES (Uses)

(photochromic molding material containing polymer and)

RN 139454-02-7 CAPLUS

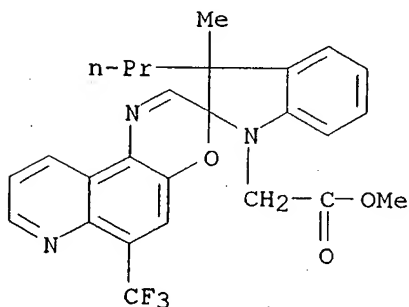
CN Spiro[2H-indole-2,3'-[3H]pyrido[3,2-f][1,4]benzoxazine]-1(3H)-acetic acid, 3-ethyl-3-methyl-6'-(trifluoromethyl)-, methyl ester (9CI)
(CA INDEX NAME)

10/080503



RN 139454-07-2 CAPLUS

CN Spiro[2H-indole-2,3'-[3H]pyrido[3,2-f][1,4]benzoxazine]-1(3H)-acetic acid, 3-methyl-3-propyl-6'-(trifluoromethyl)-, methyl ester (9CI)
(CA INDEX NAME)



IT 139454-00-5P 139454-01-6P

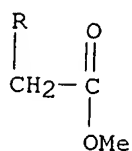
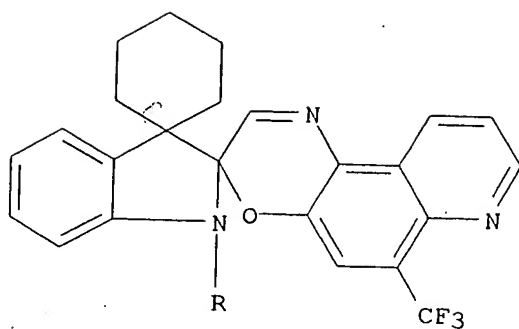
RL: PREP (Preparation)

(preparation of, as photochromic substance)

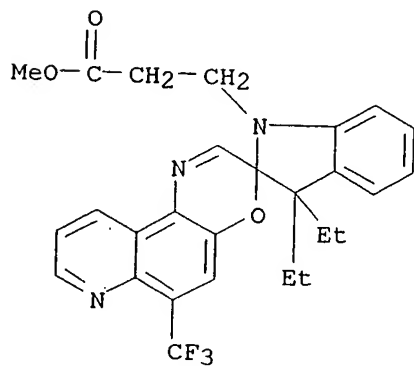
RN 139454-00-5 CAPLUS

CN Dispiro[cyclohexane-1,3'-[3H]indole-2'(1'H),3''-[3H]pyrido[3,2-f][1,4]benzoxazine]-1'-acetic acid, 6''-(trifluoromethyl)-, methyl ester (9CI) (CA INDEX NAME)

10/080503



RN 139454-01-6 CAPLUS
CN Spiro[2H-indole-2,3'-[3H]pyrido[3,2-f][1,4]benzoxazine]-1(3H)-
propanoic acid, 3,3-diethyl-6'-(trifluoromethyl)-, methyl ester
(9CI) (CA INDEX NAME)



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3047434号
(P3047434)

(45)発行日 平成12年5月29日(2000.5.29)

(24)登録日 平成12年3月24日(2000.3.24)

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

C 0 9 K 9/00

C 0 9 K 9/00

C

G 0 2 F 1/17

G 0 2 F 1/17

請求項の数1(全 32 頁)

(21)出願番号 特願平2-188004

(22)出願日 平成2年7月18日(1990.7.18)

(65)公開番号 特開平3-282445

(43)公開日 平成3年12月12日(1991.12.12)

審査請求日 平成9年2月26日(1997.2.26)

審判番号 平10-7012

審判請求日 平成10年5月6日(1998.5.6)

(31)優先権主張番号 特願平2-75678

(32)優先日 平成2年3月27日(1990.3.27)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(73)特許権者 999999999

株式会社トクヤマ

山口県徳山市御影町1番1号

(72)発明者 田中 隆

山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達

株式会社内

(72)発明者 伊村 智史

山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達

株式会社内

(74)代理人 999999999

弁理士 水野 喜夫

合議体

審判長 宮本 和子

審判官 深津 弘

審判官 加藤 孔一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フォトクロミック成形体

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】スピロオキサジン化合物、クロメン又はその誘導体、及びフルギド又はフルギミド化合物から選ばれる疲労寿命の異なる異種のフォトクロミック化合物を含有するフォトクロミック成形体において、

(1)．前記成形体の表層を相対的に疲労寿命の長い、スピロオキサジン化合物及び／又はクロメン又はその誘導体を含有するもので構成し、かつ、前記成形体の内層を相対的に疲労寿命の短いフルギド又はフルギミド化合物を含有するもので構成するか、あるいは、

(2)．前記成形体の表層を相対的に疲労寿命の長いスピロオキサジン化合物を含有するもので構成し、かつ、前記成形体の内層を相対的に疲労寿命の短いクロメン又はその誘導体を含有するもので構成したこと、を特徴とするフォトクロミック成形体。

2

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明は、フォトクロミック作用の耐久性の優れたフォトクロミック成形体に関する。

(従来技術)

フォトクロミズムとは、ここ数年来注目をあつめてきた現象であつて、ある化合物に太陽光または水銀灯の光のような紫外線を含む光を照射すると速やかに色が変わり、光の照射をやめて暗所におくと元の色にもどる可逆作用のことである。この性質を有する化合物は、フォトクロミック化合物と呼ばれ、従来から様々の構造の化合物が合成され、提案されてきたが、その構造には特別な共通の骨格は認められない。

フォトクロミック化合物としては、スピロピラン化合物、スピロオキサジン化合物、チオニン化合物、ピオロ

3

ーゲン化合物、フルギド又はフルギミド化合物、アゾベンゼン化合物、ジチゾン金属化合物及びクロメン又はその誘導体などが知られている。

これらの化合物を夫々単独で用いた場合には、所望する色調が得られない場合がある。特に、フォトクロミックレンズとして用いる場合には、グレイ、アンバー、ブラウン等の色調が好まれるが、これらの色調は、上記した化合物単独では得られない。これらの色調を得るためには、発色色調が黄～橙色であるクロメン又はその誘導体、ビオローゲン化合物又は、ジチゾン金属化合物と発色色調が赤～青色であるスピロピラン化合物、スピロオキサジン化合物、チオニン化合物、フルギド又はフルギミド化合物及びアゾベンゼン化合物とを混合することが考えられる。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、これら複数のフォトクロミック化合物の混合物は、時間の経過によって徐々に色調が変化していくことがわかった。この原因について、本発明者らが検討した結果、前記した各種のフォトクロミック化合物の疲労寿命は夫々異なり、疲労寿命の異なるフォトクロミック化合物を組合わせて使用した場合、疲労寿命の短い方のフォトクロミック化合物が先に発色しなくなるためであることがわかった。

そこで、本発明者らは、疲労寿命の短いフォトクロミック化合物の耐久性を伸ばして、疲労寿命の長いフォトクロミック化合物のそれとほぼ同程度にすることができれば、長期にわたって色調の変化が生じないフォトクロミック化合物の混合物が得られると考えた。そして疲労寿命の短いフォトクロミック化合物の耐久性を向上させるために鋭意研究を行なった。

(課題を解決するための手段)

その結果、フォトクロミック化合物を重合体中に分散させた場合、表面よりも内部に存在する化合物の繰り返し耐久性が良好であることを見出した。そこで、比較的耐久性の短いフォトクロミック化合物を重合体の内部に存在させ、重合体の表面には比較的耐久性に優れたフォトクロミック化合物を存在させることにより、これら2種のフォトクロミック化合物の耐久性を同程度に調整することに成功し、本発明を提案するに至った。

即ち、本発明は、疲労寿命の異なるフォトクロミック化合物を含むフォトクロミック成形体であって、疲労寿命の短いフォトクロミック化合物を分散して含む重合体の表層に疲労寿命の長いフォトクロミック化合物を存在させてなるフォトクロミック成形体である。

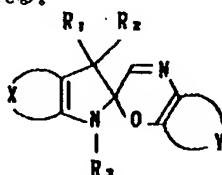
本発明においては公知のフォトクロミック化合物が何ら制限なく採用される。例えば、スピロピラン化合物、スピロオキサジン化合物、チオニン化合物、ビオローゲン化合物、フルギド又はフルギミド化合物、アゾベンゼン化合物、ジチゾン金属化合物及びクロメンはその誘導体などを挙げることができる。

4

本発明のフォトクロミック成形体をフォトクロミックレンズとして用いる場合には、グレイ、アンバー、ブラウン等の色調が求められ、これらの色調に調製するためには、発色色調が黄～橙色であるクロメン又はその誘導体、ビオローゲン化合物又は、ジチゾン金属化合物と発色色調が赤～青色であるスピロピラン化合物、スピロオキサジン化合物、チオニン化合物、フルギド又はフルギミド化合物及びアゾベンゼン化合物とを組合せることが好ましい。

これらの中でも、発色濃度、退色速度及び疲労寿命などのフォトクロミック特性や、本発明による効果が顕著であるという理由から、スピロオキサジン化合物とクロメン又はその誘導体との組合せ、及びフルギド又はフルギミド化合物とクロメン又はその誘導体との組合せが本発明において好適に採用される。

本発明において好適に使用されるフォトクロミック化合物であるスピロオキサジン化合物は、下記式〔I〕で示される。




〔I〕

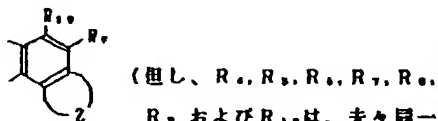
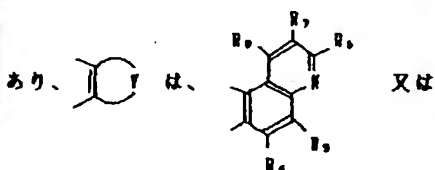
30

40


50

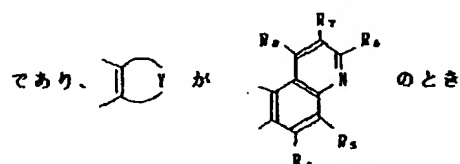
5


但し、 は、夫々置換されていてもよい芳香族炭化水素基又は不飽和複素環基で

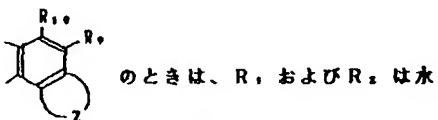


又は異なる水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲノアルキル基、アミノ基、置換アミノ基又はアルコキシカルボニル基であり、 R_1 および R_2 の少くとも一方はシアノ基、ハロゲノアルキル基又はアルコキシカルボニル基であり、

 は、夫々置換されていてもよい芳香族炭化水素基又は不飽和複素環基である。)



は、 R_1 および R_2 は水素原子、またはアルキル基であり、 R_3 と R_4 は一緒になって環を形成していてもよく、 R_5 はアルコキシカルボニルアルキル基であり、 が



素原子またはアルキル基であって少くとも一方は炭素数2以上のアルキル基であり、またはこれらが一緒になって環を形成していてもよく、 R_3 は水素原子、炭化水素基、アルコキシカルボニルアルキル基又はシアノアルキル基である。

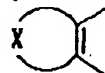
上記一般式〔I〕中、



6

で示される基は、夫々置換されていてもよい芳香族炭化水素基又は不飽和複素環基である。芳香族炭化水素基を具体的に例示すると、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環、アントラセン環等のベンゼン環1個またはその2~4個の縮合環から誘導される2個の基が挙げられる。また、上記の芳香族炭化水素基に置換基が置換していてもよい。かかる置換基の例としては、フッ素、塩素、臭素、沃素の如きハロゲン原子；ヒドロキシル基；シアノ基；ニトロ基；アミノ基；カルボキシル基；メチルアミノ基；ジエチルアミノ基の如き炭素数1~4のアルキルアミノ基；メチル基、エチル基；プロピル基；トリアルキルメチル基、2-クロロエチル基などのハロゲン原子を1~3個有するハロゲン化低級アルキル基；メトキシ基、エトキシ基、n-ブトキシ基の如き炭素数1~4の低級アルコキシ基；フェニル基、ナフチル基、トリル基の如き炭素数6~10のアリール基；フェノキシ基、1-ナフトキシ基の如き炭素数6~14のアリールオキシ基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基の如き炭素数7~15のアラルキル基；ベンジロキシ基、フェニルプロポキシ基の如き炭素数7~15のアラルコキシ基および炭素数1~4のアルキルチオ基などが挙げられる。これらの置換基は、同種であっても異種であってもよく、また位置は特に制限されない。

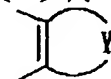
上記一般式〔I〕中、



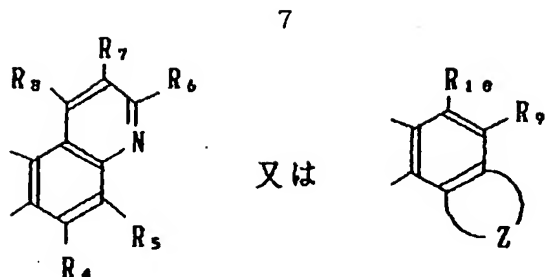
で示される置換されていてもよい不飽和複素環基は、酸素、イオウ、窒素原子を含む5員環、6員環またはこれらにベンゼン環またはシクロヘキサン環が縮合した複素環基が挙げられる。具体的には、ピリジン環、キノリン環、ピロール環、インドール環等の含窒素複素環；フラン環、ベンゾフラン環等の含酸素複素環；チオフェン環、ベンゾチオフェン環等の含イオウ複素環等から誘導される2個の複素環基が挙げられる。特に、ベンゼン環と5員環又は6員環の複素環との2環系縮合複素環である場合には、高い発色濃度が得られる。

また、不飽和複素環基の置換基としては、前記した芳香族炭化水素基の置換基が何ら制限なく採用される。

次に、前記一般式〔I〕中、

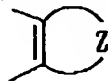


は、



である。

ここで、 R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 および R_{10} は、夫々同一又は異なる水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲノアルキル基、アミノ基、置換アミノ基又はアルコキシカルボニル基であり、 R_4 および R_5 の少くとも一方はシアノ基、ハロゲノアルキル基又はアルコキシカルボニル基であり、



は夫々置換されていてもよい芳香族炭化水素基又は不飽和複素環基である。

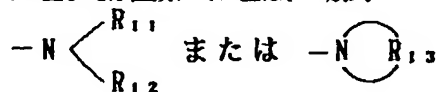
上記のハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素等である。

上記の炭化水素基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基等である。この内、アルキル基は特に限定されないが、一般には炭素数1~10、好ましくは1~4であることが好適である。このアルキル基をより具体的に例示すると、メチル基、エチル基、イソプロピル基等である。また、上記のアリール基は炭素数6~10であることが好ましく、具体的に例示すると、フェニル基、ナフチル基等であり、アラルキル基としては、炭素数7~14であることが好ましく、具体的にはベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。

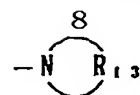
次に、アルコキシ基は特に制限されないが、一般には炭素数1~10、好ましくは1~4であることが好適であり、具体的にはメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基等を挙げることができる。

上記のハロゲノアルキル基中のハロゲン原子は、フッ素、塩素、臭素等であり、アルキル基は炭素数1~4のものが好適である。具体的にはトリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、トリプロモメチル基等である。

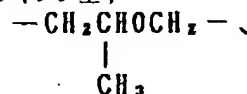
アミノ基または置換アミノ基は、一般式



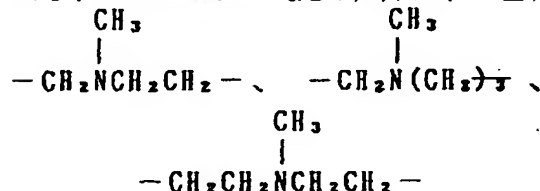
で示される。上記の R_{11} 及び R_{12} はそれぞれ同種または異種の水素原子、炭化水素基であることが好ましい。該炭化水素基は、前記 $R_4 \sim R_{10}$ で示したものと同一ものが好適に使用される。さらにまた、置換アミノ基を一般式



で示した場合、 R_{13} はテトラメチレン基、ペンタメチレン基などのアルキレン基；



$-CH_2OCH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ 、 $-CH_2O(CH_2)_3-$ などのオキシアルキレン基； $-CH_2SCH_2CH_2-$ 、 $-CH_2S(CH_2)_3-$ 、 $-CH_2CH_2SCH_2CH_2-$ などのチオアルキレン基；

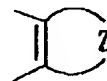


などのアゾアルキレン基などであることが好ましい。

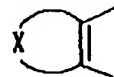
前記のアルコキシカルボニル基は特に限定されないが、一般には炭素数1~5、好ましくは1~3であることが好適である。このアルコキシカルボニル基をより具体的に例示すると、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等が挙げられる。

そして、一般式〔I〕中、 R_4 及び R_5 のうち少くとも一方は、シアノ基、ハロゲノアルキル基又はアルコキシカルボニル基でなければならない。これらの基を選択することによって、本発明に使用されるスピロオキサジン化合物は高温域においても良好なフォトクロミック作用を示す。

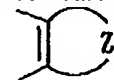
次に



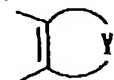
は、夫々置換されていてもよい芳香族炭化水素基又は不飽和複素環基である。これらの基は、既に



について説明した基が何ら制限されず採用される。

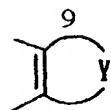


は、一般式〔I〕中の

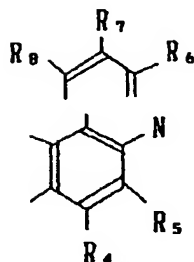


で示される縮合環の3,4一位に縮合しており、このために本発明で使用されるスピロオキサジン化合物は高温域でも良好なフォトクロミック作用を示す。

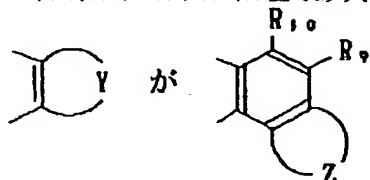
次に、前記一般式〔I〕中、



が

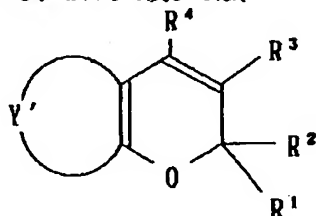


のときは、 R_1 および R_2 は水素原子、またはアルキル基であり、 R_1 と R_2 は一緒になって環を形成していてもよく、 R_3 はアルコキシカルボニルアルキル基であり、



のときは、 R_1 および R_2 は水素原子またはアルキル基であって少くとも一方は炭素数2以上のアルキル基であり、またはこれらが一緒になって環を形成していてもよく、 R_3 は水素原子、炭化水素基、アルコキシカルボニルアルキル基又はシアノアルキル基である。

上記のアルキル基は、特に限定されないが、一般には炭素数1~20、好ましくは1~6であることが好適である。上記のアルキル基を具体的に例示すると、メチル基、エチル基、イソプロピル基等である。また、 R_1 と R_2 が一緒になって環を形成している場合は、特に限定されないが、一般に炭素数5~10のシクロアルキル環、ビシクロアルキル環、トリシクロアルキル環が好適である。これらをより具体的に例示すると、シクロベンチル環、シクロヘキシル環、シクロヘプチル環、ノルボルナン環、アダマンタン環、ビシクロ[3.3.1]ノナン環から誘導される2価の基が挙げられる。これら R_1 及び R_2 は、*



* いずれも一方が炭素数1以上のアルキル基であり、他方が炭素数2以上のアルキル基であるか、又は、これらが一緒になって環を形成していることが高温域において良好な発色濃度を示すために好適である。

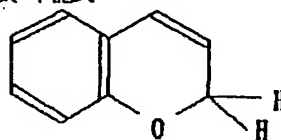
前記一般式〔I〕中、 R_3 で示される炭化水素基は特に限定されず、前記 R_4 ~ R_{10} で述べた基が採用される。

アルコキシカルボニルアルキル基中のアルコキシ基は特に限定されないが、一般には炭素数1~10、好ましくは1~4のものが好適である。アルコキシカルボニルアルキル基中のアルキレン基は特に限定されないが、一般には炭素数1~10、好ましくは1~4のものが好適である。アルコキシカルボニルアルキル基をより具体的に例示すると、メトキシカルボニルメチル基、メトキシカルボニルエチル基、メトキシカルボニルプロピル基、エトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルエチル基、エトキシカルボニルブチル基、ブトキシカルボニルエチル基等である。

また、上記のシアノアルキル基は特に限定されないが、一般には炭素数1~10、好ましくは1~4であることが好適である。このシアノアルキル基を具体的に例示すると、シアノメチル基、シアノエチル基、シアノプロピル基等である。

次に前記のスピロオキサジン化合物との組合せで好適に使用されるクロメン又はその誘導体は、次に述べる化合物である。

クロメンは、下記式




で示される化合物である。また、クロメン誘導体は、上記のクロメンの骨格を有する化合物が何ら制限なく採用される。本発明においては、特に下記式〔II〕で示されるクロメン誘導体が優れたフォトクロミック性を有するために好適に用いられる。

〔II〕

11

12

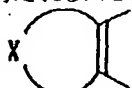
但し、 は、夫々置換されていて

もよい芳香族炭化水素基又は不飽和複素環基であり、 R^1 及び R^2 は、夫々同一又は異なる水素原子、炭化水素基、置換アミノ基であり、または、これらが一緒になって環を形成していてもよく、 R^3 及び R^4 は、夫々同一又は異なる水素原子、炭化水素基、又は置換アミノ基である。

上記一般式 (II) 中、



で示される芳香族炭化水素基および不飽和複素環基は、前記一般式 (I) で示されるスピロオキサジン化合物の

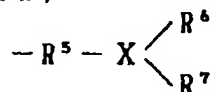


について説明した基が採用される。また、これら芳香族炭化水素基および不飽和複素環基の置換基は、前記一般式 (I) 中の

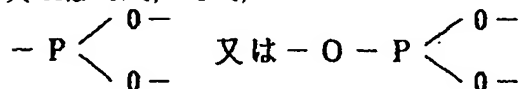


で示される芳香族炭化水素基および不飽和複素環基の置換基が何ら制限なく採用される。

さらに、 $-R^5-S-R^6$ 、



〔但し、 R^5 はアルキレン基又は $\pm O-R^8+n$ (但し、 R^8 はアルキレン基であり、 n は正の整数である。) であり、 R^6 及び R^7 は、夫々同種又は異種のアルキル基であり、 X は $-N<$ 、 $-P<$ 、



である。〕が1個または2個以上置換していてもよい。上記のアルキル基及びアルキレン基の炭素数は6~20の範囲であることが好ましく、また、 $\pm O-R^8+n$ の n は、全炭素数が6~20となるような整数が好ましい。

次に、前記一般式 (II) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 で示*

*される炭化水素基および置換アミノ基は、前記一般式 (I) で示されるスピロオキサジン化合物の $R_4 \sim R_{10}$ について説明したのと同様の炭化水素基および置換アミノ基が採用される。

また、前記一般式 (II) 中、 R^1 および R^2 は、一緒になって環を形成していてもよく、この場合の環は、前記一般式 (I) 中の R_1 および R_2 について説明した環が何ら制限なく採用される。

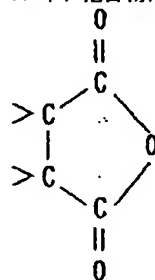
前記したクロメン又はその誘導体の中でも、前記一般式 (II) 中の



30

が、二環以上の縮合環であることが発色濃度が高いため好ましい。中でもクロメン骨格の7,8位に環が縮合した化合物がより好ましい。また、前記一般式 (II) 中、 R^1 及び R^2 が環を形成している場合には、クロメン骨格の5,6位に環が縮合した化合物も好適に用いられる。

次に、本発明におけるフォトクロミック化合物として前記のクロメン又はその誘導体との組合せて好適に使用し得るフルギド化合物又はフルギミド化合物は次のような化合物である。フルギド化合物は、下記式



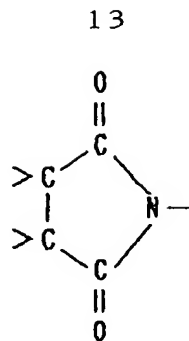
40

で示される構造を有し、フォトクロミック性を有する化合物が何ら制限なく採用される。また、フルギミド化合物

(7)

特許第3047434号

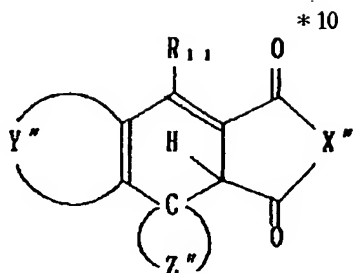
物は、下記式



14

*で示される構造を有し、フォトクロミック性を有する化合物が何ら制限なく採用される。

本発明においては、フルギド化合物又はフルギミド化合物としては、下記式で示される化合物が一般に用いられる。



〔Ⅲ〕

式中



は、それぞれ置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基または不飽和複素環基

R₁₁は、それぞれ置換基を有していてもよい1価の炭化水素基または1価の複素環基



※は、それぞれ置換基を有していてもよいノルボルニリデン基またはアダマンチリデン基

X''は、酸素原子、

基 >N-R₁₂

基 $\text{—N—A}_1\text{—B}_1\text{—(A}_2\text{)}_n\text{—(B}_2\text{)}_m\text{—R}_{13}$

基 >N-A₃-A₄または

基 >N-A₃-R₁₄を示す。

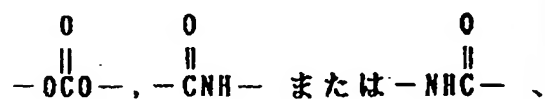
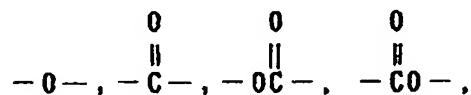
※30

ここで、

$R_{1,2}$ は、水素原子、アルキル基またはアリール基、

A_1 , A_2 および A_3 は、同一もしくは異なり、アルキレン基、アルキリデン基、シクロアルキレン基、またはアルキルシクロアルカンジイル基、

B_1 および B_2 は、同一もしくは異なり、



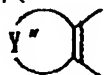
m および n は、それぞれ独立して0または1を示すが、 m が0の時は n は0である。

$R_{1,3}$ は、それぞれ置換基を有していてもよいアルキル基、ナフチル基またはナフチルアルキル基、

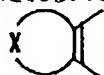
A_4 は、置換基を有していてもよいナフチル基、

$R_{1,4}$ は、ハロゲン原子、シアノ基またはニトロ基を示す。

前記一般式 (III) 中、



で示される芳香族炭化水素基および不飽和複素環基は、前記一般式 (I) で示されるスピロオキサジン化合物の



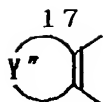
*炭化水素基および不飽和複素環基の置換基は、前記一般式 (I) 中の



で示される芳香族炭化水素基および不飽和複素環基の置換基が何ら制限なく採用される。

上記

について説明した基が採用される。また、これら芳香族*50



は、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、炭素数1~4のアルキルチオ基、炭素数1~4のアルキル基及び炭素数1~4のアルコキシ基よりなる群から選ばれた原子または基の少なくとも1個によって、それぞれの場合に置換されていてもよい2価の芳香族炭化水素基または2価の不飽和複素環基であるのが好ましい。

また、



が、上記した各置換基の1~3個によってそれぞれの場合に置換されていてもよい炭素数6~14のアリール基または窒素原子、酸素原子及び硫黄原子を1個含有する5員環または6員環の単環複素環基或いは該複素環基にベンゼン環またはシクロヘキセン環が縮合した縮合複素環基であるのは一層好ましい。

さらに上記



が、2価のベンゼン環、複素原子を1個含有する5員環または6員環の単環複素環またはこの複素環にベンゼン環或いはシクロヘキセン環が縮合した形の縮合複素環であるものが好ましい。これらベンゼン環、単環複素環または縮合複素環には、前記した置換基が1~2個含まれているものも同様に好ましい態様である。

前記一般式(III)における R_{11} は、それぞれ置換基を有していてもよい1価の炭化水素基または1価の複素環基である。

かかる R_{11} の炭化水素基としては前記一般式(I)で示されるスピロオキサジン化合物の $R_4 \sim R_{10}$ で説明したのと同様の炭化水素基が採用される。

また R_{11} の複素環基としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子の如きヘテロ原子の少なくとも1種を1~3個、好ましくは1または2個含む5員環または6員環の単環複素環基或いはこれにベンゼンが縮合した縮合複素環基が好ましい。かかる複素環基の具体例としては、
前記



の定義において説明した不飽和複素環基の例示の他にさらに飽和のピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、ピロリジン環、インドリン環、クロマン環などの飽和複素環基を挙げることができる。

前記した R_{11} の炭化水素基または複素環基は置換基を有していても特に差支えない。かかる置換基は、炭化水

素基または複素環基に対し、多くとも5個、好ましくは3個まで含有することが好ましく、置換基の具体例としては、前記



において説明したものと同一置換基を例示することができる。

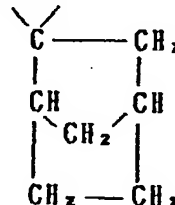
上記 R_{11} として好ましいのは、ハロゲン原子、炭素数1~4のアルコキシ基またはフェニル基で置換されていてもよい炭素数1~20のアルキル基；ハロゲン原子または炭素数1~4のアルコキシ基で置換されていてもよい炭素数6~10のアリール基；または窒素原子、炭素原子及び硫黄原子を1~3個、殊に1個含有する5員環または6員環の単環複素環基或いは該複素環基にベンゼン環が縮合した縮合複素環基、殊に単環複素環基である。

さらに上記 R_{11} として特に好ましいのは、炭素数1~6のアルキル基、炭素数7~10のアラルキル基または炭素数6~10のアリール基である。

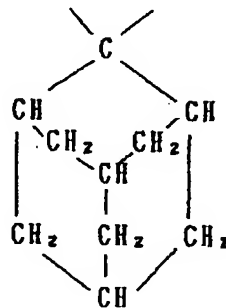
20 本発明における前記一般式(III)において、



は、それぞれ置換基を有していてもよいノルボルニリデン基またはアダマンチリデン基を意味する。ここでノルボルニリデン基は下記式



で表わされ、またアダマンチリデン基は下記式で表わされる。



上記式は、いずれも置換基を有さないノルボルニリデン基およびアダマンチリデン基の骨格構造を示したものである。これらノルボルニリデン基またはアダマンチリデン基は、上記式の水素原子が置換基により置換されて

いてもよく、その数は1個またはそれ以上であってもよい。置換基を有する場合、その種類、数及び位置は、目的および用途によって任意に選択される。また複数の置換基を有する場合、同一の置換基であってもよく、また異種の置換基であってもよい。

上記ノルボルニリデン基またはアダマンチリデン基の置換基としては、例えば、ヒドロキシ基；メチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の炭素数1～4のアルキルアミノ基；メトキシ基、エトキシ基、tert-ブトキシ基等の炭素数1～4のアルコキシ基；ベンジルオキシ基等の炭素数7～15のアラルコキシ基；フェノキシ基、1-ナフトキシ基等の炭素数6～14のアリールオキシ基；メチル基、エチル基、n-ブチル基等の炭素数1～4の低級アルキル基；フッ素、塩素、シウ素等のハロゲン原子；シアノ基；カルボキシ基；エトキシカルボニル等の炭素数2～10のアルコキシカルボニル基；トリフルオロメチル基等の炭素数1または2のハロゲン置換アルキル基；ニトロ基；フェニル基、トリル基等の炭素数6～14のアリール基；フェニルエチル基、フェニルプロピル基等の炭素数7～15のアラルキル基、炭素数1～4のアルキルチオ基等が挙げられる。

これら置換基の好ましい例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数2～10のアルコキシカルボニル基、炭素数7～9のアラルキル基または炭素数6～10のアリール基である。

本発明における前記一般式〔III〕においてX⁺は、酸素原子(=O)、基>N-R₁₂、

基>N-A₁-B₁-(A₂)_m(B₂)_nR₁₃、

基>N-A₃-A₄または基>N-A₃-R₁₄を示す。

また、一般式〔III〕において、X⁺が

基>N-A₁-B₁-(A₂)_m(B₂)_nR₁₃、

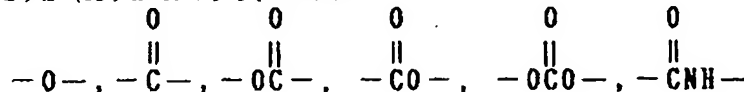
基>N-A₃-A₄または基>N-A₃-R₁₄、特に

基>N-A₃-R₄または

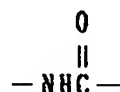
基>N-A₁-B₁-(A₂)_m(B₂)_nR₁₃(但し、R₁₃はハロゲン原子、シアノ基およびニトロ基よりなる群から選ばれた1～3個の原子又は置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基である。)であるのが、得られる化合物のフォトクロミック性の耐久性の点からより好ましい。

一般式〔III〕中のX⁺が、上記した

基>N-A₁-B₁-(A₂)_m(B₂)_nR₁₃のうち、R₁₃が*



または



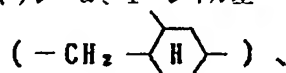
mおよびnは、それぞれ独立して0または1を示す ※50

*フチル基またはナフチルアルキル基である場合、および基>N-A₃-A₄である場合は、R₁₃又はA₄で示されるナフチル基とイミド基(>N-)との間には含まれた主鎖の原子数が3～7個の範囲であることが、フォトクロミック作用の耐久性に優れた化合物が得られるために好ましい。

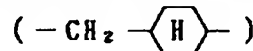
次に、上記XにおけるR₁₂、R₁₃、R₁₄、A₁、A₂、A₃、A₄、B₁、B₂、mおよびnの定義について詳細に説明する。

10 R₁₂は、水素原子、アルキル基またはアリール基を示し、該アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-、iso-またはtert-ブチル基、ベンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基などが挙げられるが、これらの中で炭素数1～20のもの、さらに炭素数が1～10のものが好ましい。また該アリール基としては、例えばフェニル基、トリル基またはナフチル基等の炭素数6～10のものが挙げられる。

A₁、A₂およびA₃は、互いに同一であっても異なってもよく、アルキレン基、アルキリデン基、シクロアルキレン基またはアルキルシクロアルカン-ジイル基であることができる。これらの具体例としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基または2,2-ジメチルトリメチレン基などの炭素数1～10のアルキレン基；エチリデン基、プロピリデン基またはイソプロピリデン基などの炭素数2～10のアルキリデン基；シクロヘキシレン基の如き炭素数3～10のシクロアルキレン基；2-メチルシクロヘキサ-α、1-ジイル基



4-メチルシクロヘキサ-α、1-ジイル基



の如き炭素数6～10のアルキルシクロアルカン-ジイル基が挙げられる。A₁およびA₂としては、特に炭素数1～6のアルキレン基、炭素数2～6のアルキリデン基、炭素数3～6のシクロアルキレン基、炭素数6～7のアルキルシクロアルカン-ジイル基が好ましい。

40 B₁およびB₂は、互いに同一であってもよく、また異なってもよく、下記群の7つの結合基から選ばれる。

※が、0を示すときは(A₂)_mまたは(B₂)_nは、結合手を意味する。また、mが0の時はnも0を表わす。

R₁₃は、それぞれ置換基を有していてもよいアルキル基、ナフチル基またはナフチルアルキル基を示す。上記のアルキル基の炭素数は特に制限されないが、1～10で

21

あることが好ましく、また、ナフチルアルキル基のアルキル基の炭素数は1~4が好ましい。

上記した各基の置換基は特に制限されないが、上記アルキル基は、ハロゲン原子、シアノ基およびニトロ基よりなる群から選ばれた1~3個の原子または基で置換されていてもよく、また上記ナフチル基またはナフチルアルキル基はハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数1~3のアルキルアミノ基、炭素数1~3のアルキル基及び炭素数1~3のアルコキシ基よりなる群から選ばれた1~3個の原子または基で置換されていてもよい。上記のR₁₃で示されるアルキル基としては、前記R₁₂において例示したアルキル基と同様のものを使用することができる。またナフチルアルキル基としては、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルプロピル基またはナフチルブチル基等を挙げることができる。

A₄は、置換基を有していてもよいナフチル基を示す。置換基の種類は特に制限されないが、該ナフチル基はハロゲン原子、アミノ基、ニトロ基、炭素数1~3のアルキルアミノ基、炭素数1~3のアルキル基および炭素数1~3のアルコキシ基よりなる群から選ばれた1~3個の原子または基で置換されていてもよい。またR₁₄はハロゲン原子、シアノ基またはニトロ基を表わす。

前記したR₁₃およびA₄の定義において、ハロゲン原子としてはフッ素、塩素または臭素を挙げることができる。

本発明のフォトクロミック成形体は、前記したように重合体からなる成形体において、疲労寿命の短いフォトクロミック化合物を重合体内部に分散させ、疲労寿命の長いフォトクロミック化合物を重合体表層に存在させて構成する点に最大の特徴点がある。

なお、本発明において、前記「疲労寿命」は、後述する実施例で示されるように、夫々のフォトクロミック化合物の最大吸収波長における吸光度が初期(T₀)の吸光度の1/2に低下するのに要した時間(T_{1/2})で評価されるものである。例えば、各種のフォトクロミック化合物の組合せの中で、前記したスピロオキサジン化合物とクロメン又はその誘導体との組合せの場合は、クロメン又はその誘導体を重合体内部に分散させ、スピロオキサジン化合物を重合体表層に存在させる。また、前記したクロメン又はその誘導体とフルギド又はフルギミド化合物との組合せの場合は、フルギド又はフルギミド化合物を重合体内部に分散させ、クロメン又はその誘導体を重合体表層に存在させる。

また、本発明においては前記した3種以上のフォトクロミック化合物を同時に用いてもよく、この場合は疲労寿命の最も短いフォトクロミック化合物を重合体内部に分散させ、疲労寿命の最も長いフォトクロミック化合物を重合体表層に存在させ、疲労寿命が中間のフォトクロミック化合物は、その疲労寿命の程度に応じて重合体内部及び重合体表層のいずれに存在させるかを決定すれば

22

よい。例えば、前記した3種のフォトクロミック化合物のうちフルギド化合物は疲労寿命が一番短いため、重合体内部にフルギド化合物に分散させ、重合体表層にスピロオキサジン化合物とクロメン化合物を存在させるようにすればよい。

本発明において、前記した疲労寿命の短いフォトクロミック化合物を分散させる重合体は、熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂の別なく用いることができる。

熱可塑性樹脂としては、疲労寿命の短いフォトクロミック化合物を均一に分散させ得るものであればよく、光学的に好ましくは例えば、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)、ポリジメチルシロキサン、ポリカーボネート等を挙げることができる。

疲労寿命の短いフォトクロミック化合物の熱可塑性樹脂中への分散は、熱可塑性樹脂の合成、即ち、重合を上記化合物の存在下に行なう方法、または熱可塑性樹脂と上記化合物とを熱可塑性樹脂の熔融温度以上で熔融混練する方法が挙げられる。

次に熱硬化性樹脂としては、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールビスグリシジルメタクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジプロモ-4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン等の多価アクリル酸及び多価メタクリル酸エステル化合物；ジアリルフタレート、ジアリルテレフタレート、ジアリルイソフタレート、酒石酸ジアリル、エボキシコハク酸ジアリル、ジアリルフマレート、クロレンド酸ジアリル、ヘキサフタル酸ジアリル、ジアリルカーボネート、アリルジグリコールカーボネート、トリメチロールプロパントリアリルカーボネート等の多価アリル化合物；1,2-ビス(メタクリロイルチオ)エタン、ビス(2-アクリロイルチオエチル)エーテル、1,4-ビス(メタクリロイルチオエチル)ベンゼン等の多価チオアクリル酸及び多価チオメタクリル酸エステル化合物；ジビニルベンゼン等のラジカル重合性多官能単量体の重合体；又はこれらの各単量体とアクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸；アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等のアクリル酸及びメタクリル酸エステル化合物；フマル酸ジエチル、フマル酸ジフェニル等のフマル酸エステル化合物；メチルチオアクリレート、ベンジルチオアクリレート、ベンジルチオメタクリレート等のチオアクリル酸及びチオメタクリル酸エステル化合物；スチレン、クロルスチレン、メチルスチレ

ン、ビニルナフタレン、プロモスチレン等のビニル化合物等のラジカル重合性多官能単量体との共重合体：さらにはエタンジチオール、プロパントリオール、ヘキサジチオール、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、ジ(2-メルカプトエチル)エーテル等の多価チオール化合物と前記のラジカル重合性多官能単量体との付加共重合体：ジフェニルエタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート等の多価イソシアネート化合物とエチレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ビスフェノールA等の多価アルコール化合物又は前記した多価チオール化合物との付加重合体等があげられる。これらの原料モノマーは1種又は2種以上を混合して使用できる。

上記した熱硬化性樹脂中への疲労寿命の短いフォトリソミック化合物の分散は、熱硬化性樹脂の原料モノマーと疲労寿命の短いフォトリソミック化合物とを混合したのちに重合する方法が一般に採用される。

このような重合体に分散させる疲労寿命の短いフォトリソミック化合物の添加量は、該重合体100重量部に対して0.001~20重量部、好ましくは0.1~10重量部である。

上記の疲労寿命の短いフォトリソミック化合物を分散させた重合体の表層に疲労寿命の長いフォトリソミック化合物を存在させる態様は、何ら限定されるものではないが、本発明においては下記①及び②

①重合体に疲労寿命の長いフォトリソミック化合物を含浸させ、重合体の表面近傍に疲労寿命の長いフォトリソミック化合物の層を形成させる。

②重合体の表面に、疲労寿命の長いフォトリソミック化合物を分散して含む樹脂層を形成させる。が好ましく採用される。

まず、重合体の表面に前記の疲労寿命の長いフォトリソミック化合物を含浸させる方法としては、一般に疲労寿命の長いフォトリソミック化合物を融点以上に加熱し、融解させその中に重合体を1~60分浸漬し、疲労寿命の長いフォトリソミック化合物を含浸させる方法が用いられる。また、特開昭61-501145号公報に示されているような、高沸点不活性液体に疲労寿命の長いフォトリソミック化合物を溶解させ、その中に重合体を浸漬する方法も採用できる。ここで高沸点不活性液体としては、シリコン油やパーフルオロ油などが用いられ、疲労寿命の長いフォトリソミック化合物を0.1~50重量%の濃度で高沸点不活性液体中に溶解させて用いればよい。さらに特開昭60-112880号公報に示されているような市販ラッカー中に疲労寿命の長いフォトリソミック化合物を分散させ、これを重合体へ塗布し、100~250℃で1~60分加熱することにより、表面に含浸させる方法も採用される。このとき市販ラッカー中の疲労寿命の長いフォトリソミック化合物の濃度は、0.1~50重量%が好まし

い。

このような方法で、一般に重合体の表面から5μmの程度の深さまで疲労寿命の長いフォトリソミック化合物を含浸させることができる。

一方、重合体の表面に、疲労寿命の長いフォトリソミック化合物を含む樹脂層を形成させる場合、樹脂層としては、被覆される重合体の表面に強く密着し、疲労寿命の長いフォトリソミック化合物が均一に分散するものであれば、前記の重合体で説明した各種の熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂が何ら制限なく用い得る。特に本発明のフォトリソミック成形体を光学レンズ等の光学材料に用いる場合には、重合体の表面硬度を向上させるために有機ケイ素化合物の加水分解物の被膜を重合体の表面に形成させる方法において有機ケイ素化合物に加水分解物の被膜と重合体との密着性を向上させる目的で使用されるプライマーが好適に使用し得る。このようなプライマーとしては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等の一分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂系プライマー：トスプライムA、トスプライムB、トスプライムC、トスプライムD、トスプライムEやYP9341（以上、東芝シリコン社製：商品名）などのシラン系プライマー；ポリゾールF361、ポリゾールF341、ポリゾールFF-450、コーガムHW-7（以上、昭和高分社製：商品名）、セビアンA517、セビアンA4716、セビアンA46701、セビアンA4635、セビアンA4730、セビアンA45000、セビアンA4171（以上ダイセル化学工業社製：商品名）、ニカゾールFL-3000、ニカゾールME-702、ニカゾールFX-201、ニカゾールFX-322、ニカゾールFX-329、ニカゾールTS-444、ニカゾールTS-501、ニカゾールTS-517、ニカゾールTS-542、ニッセツPC-501、ニッセツPE-115、ニッセツPE-118、ニッセツPE-121（日本カーバイド工業社製：商品名）などのアクリル樹脂系プライマーを挙げることができる。また、ポリビニルアルコール、ポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)、ポリアクリロニトリル、セルロース系天然高分子などの親水性樹脂も、上記の疲労寿命の長いフォトリソミック化合物を分散させる樹脂として使用することができる。

これらの樹脂に含有させる疲労寿命の長いフォトリソミック化合物の量は、得られるフォトリソミック成形体の発色濃度又は色調に応じて決定すればよく、一般には、樹脂100重量部に対して、疲労寿命の長いフォトリソミック化合物を0.001~60重量部、特に0.1~40重量部の範囲とすることが好ましい。

疲労寿命の長いフォトリソミック化合物を含む樹脂層の厚みは、得られるフォトリソミック成形体の発色濃度又は色調に応じて決定すればよいが、一般には0.5~10μmの範囲が好ましい。

前記した、疲労寿命の短いフォトクロミック化合物と疲労寿命の長いフォトクロミック化合物との配合割合は、本発明のフォトクロミック成形体の所望する色調に応じて決定すればよいが、フルギド又はフルギミド化合物とクロメン又はその誘導体とを組合せて使用する場合、一般にフルギド化合物またはフルギミド化合物100重量部に対して、クロメン又はその誘導体が0.01~1000重量部の範囲であり、良好な混合色を期待する場合には、0.1~10重量部の範囲から選択することが好ましい。

また、クロメン又はその誘導体とスピロオキサジン化合物とを組合せて使用する場合、一般にクロメン又はその誘導体100重量部に対して、スピロオキサジン化合物は、0.01~10000重量部の範囲であり、良好な混合色を期待する場合には、0.05~1000重量部の範囲から選択することが好ましい。

本発明のフォトクロミック成形体に紫外線安定剤を配合することにより更にフォトクロミック性の耐久性を向上させることができる。紫外線安定剤としては、各種プラスチックに添加されている公知の紫外線安定剤が何ら制限なく使用し得る。

本発明において、フォトクロミック化合物の耐久性の向上を勘案すると、各種の紫外線安定剤の中でも、一重項酸素消光剤、ヒンダードアミン光安定剤、ヒンダードフェノール酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤が好適に使用される。これらの紫外線安定剤をより具体的に例示すると、シアソーブUV1084、シアソーブ3346（以上、アメリカンサイアナミド社製）；UV-チェックAM101、UV-チェックAM105（以上、フェロコーポレーション社製）；イルガスタブ2002、チヌビン765、チヌビン144、キマソーブ944、チヌビン622、イルガノックス1010、イルガノックス245（以上、チバガイギー社製）；ライレックスNBC（デュボン社製）；シアソーブ3346（アメリカンサイアナミド社製）；サノールLS-1114、サノールLS-744、サノールLS-2626（以上、三共（株）社製）；スミライザーGA-80、スミライザーGM、スミライザーBBM-S、スミライザーWX-R、スミライザーS、スミライザーBHT、スミライザーTP-D、スミライザーTPL-R、スミライザーTPS、スミライザーMB（以上、住友化学社製）；マークA0-50、マークA0-20、マークA0-30、マークA0-330、マークA0-23（以上、アデカ・アーガス社製）；アンチオキシダントHPM-12（S.F.O.S.社製）等があげられる。尚、上記の名称はいずれも商品名である。

前記の紫外線安定剤、重合体中へ疲労寿命の短いフォトクロミック化合物を分散させる際に同時に添加し分散させれば良く、又、疲労寿命の長いフォトクロミック化合物を前記した方法により重合体の表層に存在させる時も同時に使用すればよい。

前記の紫外線安定剤の配合割合は、疲労寿命の長いフォトクロミック化合物及び疲労寿命の短いフォトクロミック化合物の夫々100重量部に対して、0.01~10000重量

部の範囲であることが好ましく、特に、得られるフォトクロミック成形体のフォトクロミック性の点からは、紫外線安定剤は10~500重量部の範囲であることが好ましい。

また、本発明においては、さらにフォトクロミック性の耐久性を向上させる目的で、本発明のフォトクロミック成形体の表面へ有効ケイ素化合物の加水分解物よりなる層の被覆が行なわれても良い。

（効果）

以上に説明したように、本発明のフォトクロミック成形体は、太陽光もしくは水銀灯の光のような紫外線を含む光で無色から着色もしくは濃色した形態に変化し、その変化が可逆的で優れた調光性を示している。また、本発明は、2種又はそれ以上のフォトクロミック化合物を併用することにより、グレー、ブラウン、アンバーをはじめとする種々の中間色を容易に得ることに成功したものである。

従って、本発明のフォトクロミック成形体は、広範囲の分野に利用でき、例えば、銀塩感光材料に代る各種の記録記憶材、複写材料、印刷用感光体、陰極線配管用記録材料、レーザー用感光材料などの種々の記録材料として利用できる。その他、本発明のフォトクロミック成形体はフォトクロミックレンズ、光学フィルター、ディスプレイ、光量計、装飾などの材料としても利用できる。

（実施例）

以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例中の「部」は「重量部」である。

尚、以下の実施例における記号は次の化合物を示す。

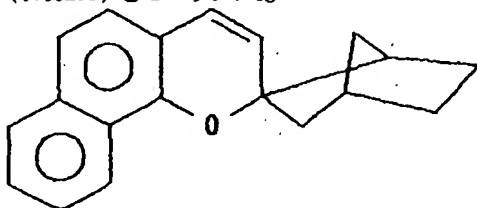
- ・BMDBP:2,2-ビス（4-メタクリロイルオキシエトキシ-3,5-ジプロモフェニル）プロパン
- ・Cl-St:クロルスチレン
- ・TMP-TAC:トリメチロールアロバントリアリルカーボネート
- ・BADBP:2,2-ビス（4-アリルカーボネイトエトキシ-3,5-ジプロモフェニル）プロパン
- ・ADC:アリルジグリコールカーボネート
- ・DAP:ジアリルフタレート
- ・St:スチレン
- ・DCIPF:ジ（2-クロロイソプロピル）フマレート
- ・EGDMA:エチレングリコールジメタクリレート
- ・PETTP:ペンタエリスリトールテトラキス（β-チオアロピオネート）
- ・DME:ジ（2-メルカプトエチル）エーテル
- ・DVB:ジビニルベンゼン
- ・XIC:キシリレンジイソシアネート
- ・HPA:3-（2,4-ジプロモフェノキシ）-2-ヒドロキシプロピルアクリレート
- ・MMA:メチルメタクリレート
- ・DEGDMA:ジエチレングリコールジメタクリレート

27

- ・TBBM:3,4,5-トリプロモベンジルメタクリレート
- ・HEMA:2-ヒドロキシエチルメタクリレート
- ・BMA:ベンジルメタクリレート
- ・IPP:ジイソプロピルパーオキシカーボネート
- ・パーブチルND:(日本油脂(株)製)ト-ブチルパーオキシ-2-ヘキサネート
- ・PVA:ポリビニルアルコール
- ・PIEMA:ポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート
- ・PAN:ポリアクリルニトリル

製造例1

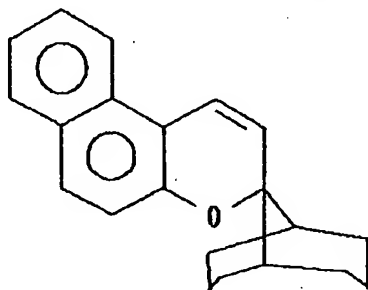
1-ヒドロキシ-2-アセトナフトン10g (0.054mol) とノルカンファー6.6g (0.06mol) とピロリジン8g *



(1)

この化合物の元素分析値は、C 86.93%、H 6.89%、O 6.18%であって、 $C_{19}H_{18}O$ に対する計算値であるC 87.02%、H 6.87%、O 6.12%に極めてよく一致した。また、プロトン核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、 $\delta 7.2 \sim 8.3\text{ppm}$ 付近にナフタレン環のプロトンに基づく6Hのピーク、 $\delta 5.6 \sim 6.7\text{ppm}$ 付近にアルケンのプロトンに基づく2Hのピーク、 $\delta 1.2 \sim 2.5\text{ppm}$ 付近にノルボルニリデン基のプロトンに基づく10Hの幅広いピークを示した。さらに ^{13}C -核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、 $\delta 27 \sim 52\text{ppm}$ 付近にノルボルニリデン基の炭素に基づくピーク、 $\delta 110 \sim 160\text{ppm}$ 付近にナフタレン環の炭素に基づくピーク、 $\delta 80 \sim 110\text{ppm}$ 付近にアルケンの炭素に基づくピークが現われる。上記の結果から、単離生成物は、上記の構造式(1)で示される化合物であることを確認した。

※



(2)

この化合物の元素分析値は、C 86.81%、H 7.62%、O 5.57%であって、 $C_{21}H_{22}O$ に対する計算値であるC 86.90%、H 7.59%、O 5.52%に極めてよく一致した。また、プロトン核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、 $\delta 7.2 \sim 8.3\text{ppm}$ 付近にナフタレン環のプロトンに基づく6Hのピーク、 $\delta 6.0 \sim 7.0\text{ppm}$ 付近にアルケンのプロトンに基づく2Hのピーク、 $\delta 1.2 \sim 2.5\text{ppm}$ 付近

★50

28

* (0.113mol) とをトルエン300ccに溶解した溶液を調製した。この混合物を10時間沸騰させ、水を分離した。反応終了後、トルエンを減圧下で除去し、残ったクロマノン化合物をアセトン結晶化させた。次いで、このクロマノン化合物をメタノール200ccに溶解させ、水素化ホウ素ナトリウムを徐々に添加して、クロマノール化合物にした。このクロマノール化合物7.47gを二酸化炭素気流中で無水硫酸銅4.5gと共に $150 \sim 160^\circ\text{C}$ で10分間加熱し、茶色の粘稠な液体をシリカゲル上でのクロマトグラフィーにより精製することにより、下記式のクロメン誘導体6.3gを得た。

20※製造例2

1-アセチル-2-ナフトール10g (0.054mol) とビシクロ[3.3.1]ノナン-9-オン8.29g (0.06mol) とモルホリン8.7g (0.10mol) とをトルエン300ccに溶解した溶液を調製した。この混合物を5時間沸騰させ、水を分離した。反応終了後、トルエンを減圧下で除去し、残ったクロマノン化合物をアセトンで再結晶させた。次いで、このクロマノン化合物をメタノール200ccに溶解させ、水素化リチウムアルミニウムを添加して、クロマノール化合物にした。このクロマノール化合物6.49gを二酸化炭素気流中で無水硫酸銅と共に $170 \sim 180^\circ\text{C}$ で10分間加熱し、茶色の粘稠な液体をシリカゲル上でクロマトグラフィーにより精製し、下記式のクロメン誘導体5.8gを得た。

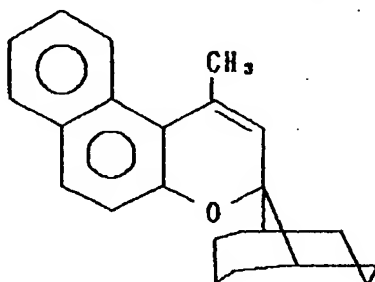
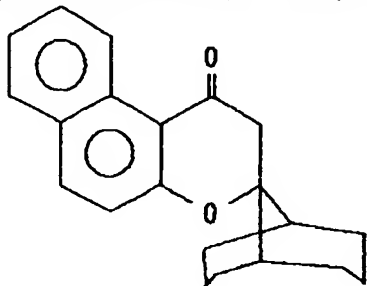
★にビシクロ[3.3.1]9-ノニリデン基のプロトンに基づく14Hの幅広いピークを示した。さらに ^{13}C -核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、 $\delta 27 \sim 55\text{ppm}$ 付近にビシクロ[3.3.1]9-ノニリデン基の炭素に基づくピーク、 $\delta 110 \sim 160\text{ppm}$ 付近にナフタレン環の炭素に基づくピーク、 $\delta 80 \sim 110\text{ppm}$ 付近にアルケンの炭素に基づくピークが現われる。上記の結果から、単離生成物は、上記

29

の構造式(2)で示される化合物であることを確認した。

製造例3

下記式で示されるクロマノン化合物3.06g (0.01mol)



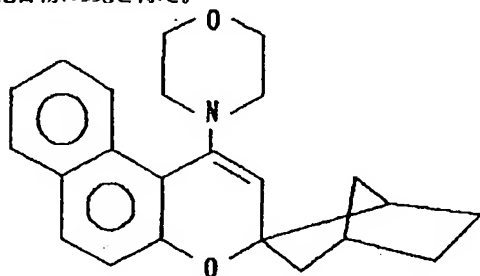
*

(3)

製造例1と同様に元素分析、プロトン核磁気共鳴スペクトル、 ^{13}C -核磁気共鳴スペクトルの測定によって、この化合物が、上記の構造式(3)で示される化合物であることを確認した。

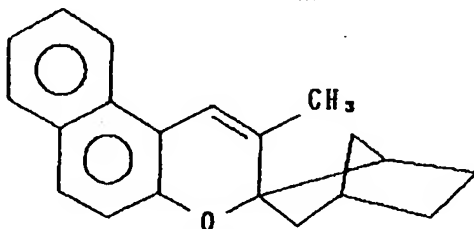
製造例4

1-アセチル-2-ナフトール10g (0.054mol) とノルカンファー6.6g (0.06mol) とモルホリン8.7g (0.10mol) とをトルエン300ccに溶解し、15時間煮沸させ、水を分離した。反応終了後、トルエンを減圧下で除去し、残った生成物をアセトンで再結晶させ、下記式で示される化合物7.53gを得た。



40

*



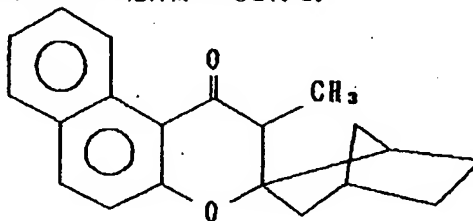
(4)

製造例1と同様に、元素分析、プロトン核磁気共鳴★50★スペクトル、 ^{13}C -核磁気共鳴スペクトルの測定によ

30

*を無水エーテル50ccに溶解し、0℃までその溶液を冷し、無水エーテル50cc中で新たに調製したグリニャール試薬 CH_3MgI (0.012mol) をその溶液中に約1時間をかけて滴下した。滴下終了後、室温でさらに2時間攪拌した後、冷水中にそのエーテル溶液を静かに注ぎ、エーテルで生成物を抽出し、硫酸マグネシウムでその溶液を乾燥後、減圧下でエーテルを除去し、クロマノン化合物をクロマノール化合物に変えた。次いでこのクロマノール化合物を二酸化炭素気流中で無水硫酸銅と共に200℃で約10分間加熱し、茶色な粘稠な液体をシリカゲル上でクロマトグラフィーにより生成し、下記式のクロメン誘導体2.47gを得た。

※ 次いで、この化合物7.53gをメタノール100ccに溶解させ、ヨウ化メチルと反応させることにより下記式で示されるクロマノン化合物6.95gを得た。



次いで、この生成したクロマノン化合物を製造例3と同様にして、クロマノール化合物に変え、脱水反応を行ない、分離、精製後、下記式のクロメン誘導体5.84gを得た。

31

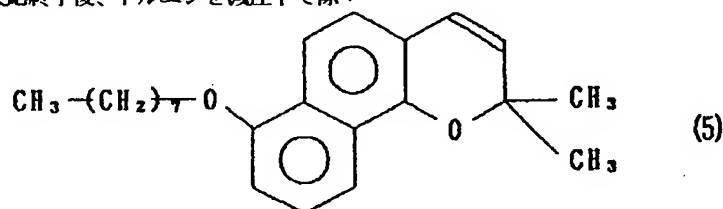
て、この化合物が、上記の構造式(4)で示される化合物であることを確認した。

製造例5

5-n-オクチルオキシ-1-ヒドロキシ-2-アセトナフトン10g (0.0318mol) とアセトン2.77g (0.0477mol) とピロリジン1.13g (0.0159mol) をトルエン100ml に溶解した溶液を調製した。この混合物を10時間沸騰させ、水を分離した。反応終了後、トルエンを減圧下で除*

32

* 去し、残ったクロマノン化合物をメタノール100ml に溶解させ、水素化ホウ素ナトリウムを徐々に添加してクロマノール化合物にした。このクロマノール化合物6.0g を二酸化炭素気流中で無水硫酸銅4.0g と共に150~160℃で10分間加熱し、茶色の粘稠な液体をシリカゲル上でのクロマトグラフィーにより精製することにより、下記式のクロメン誘導体3.8gを得た。



製造例1と同様に、元素分析、プロトン核磁気共鳴スペクトル、¹³C-核磁気共鳴スペクトルの測定によって、この化合物が上記の構造式(5)で示される化合物であることを確認した。

製造例6~14

※ 製造例1~5と同様にして第1表に示したクロメン誘導体を合成した。

得られた生成物について、製造例1と同様な構造確認の手段を用いて構造解析した結果、第1表に示す構造式

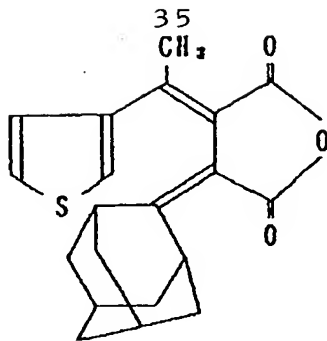
※20 で示される化合物であることを確認した。

第 1 表

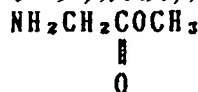
製造例 No	クロメン誘導体	製造例 No	クロメン誘導体	製造例 No	クロメン誘導体
6		9		12	
7		10		13	
8		11		14	

製造例15

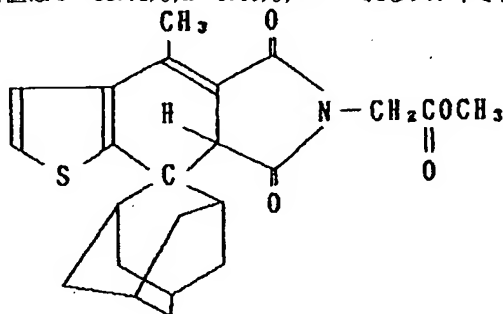
下記式の3-チエニルエチリデン-2-アダマンチリ
 デンコはく酸無水物3.4g (0.01mol)



と下記式のグリシン-メチルエステル17.8g (0.02mol)

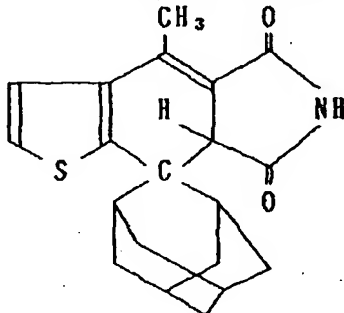


をトルエンに溶解し、窒素雰囲気下で50℃で2時間加熱した。反応後、溶媒を除去して塩化アセチルに溶解し、1時間還流し環化した。得られた化合物をO-ジクロロベンゼン中で6時間還流することにより、下記のフルギミド化合物(15)に転位した。この化合物は、溶離液としてベンゼンとエーテルを用いてシリカゲル上でのクロマトグラフィーにより精製され、クロロホルム及びヘキサンからの淡黄色針状結晶として27%の収率で得られた。この化合物の元素分析値はC 66.78%, H 6.09%, *



製造例16

下記式のフルギミド化合物3.4g (0.01mol)



をテトラヒドロフランに溶解し、これに金属カリウム1gを室温で反応させ、下記式のイミドカリ3gを得た。 *

10

結合のメチル基のプロトンに基づく3Hのピーク、 δ 1.2~2.5ppmにアダマンチリデン基のプロトンに基づく14Hのピーク、 δ 3~5ppmに1~5転位したプロトンと>N-CH₂-結合に基づく3Hのピークを示した。

さらに¹³C-核磁気共鳴スペクトル(¹³C-NMR)を測定したところ、 δ 27~70ppm付近にアダマンチリデン基の炭素とメチレン鎖の炭素に基づくピーク、 δ 15.6ppm付近にメチル基の炭素に基づくピーク、 δ 110~160ppm付近にチオフェン環の炭素に基づくピーク、 δ 160~170ppm付近に>C=O結合の炭素に基づくピークが現われる。

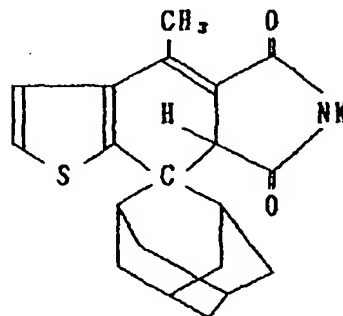
上記の結果から、単離生成物は、下記の構造式で示されるフルギミド化合物(15)であることを確認した。

36

*N 3.36%, O 15.8%, S 7.96%であって、C₂₃H₂₅O₄N₂Sに対する計算値であるC 67.15%, H 6.08%, N 3.41%, O 15.6%, S 7.79%に極めてよく一致した。また、プロトン核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、 δ 7.0~8.0ppm付近にアロマティックなプロトンに基づく2Hのピーク、 δ 2.7ppmに>C-CH₃結合のプロトンに基づく3Hのピーク、 δ 3.7ppm付近に



※



40

これと下記式のプロモアセトニトリル1.2g (0.01mol) BrCH₂CN

をジメチルホルムアミド中で反応させることにより、下記のフルギミド化合物(16)を得た。この化合物は、溶離液としてクロロホルムとヘキサンを用いてシリカゲル上でのクロマトグラフィーにより精製され、ヘキサンからの淡黄色結晶として57%の収率で得られた。この化合

50

37

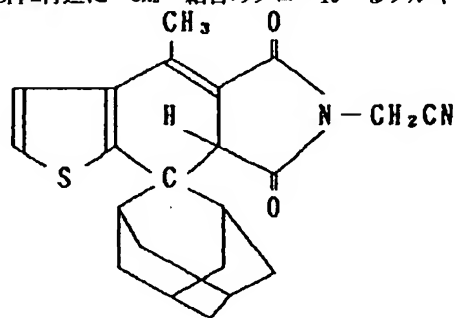
物の元素分析値はC 69.81%, H 5.80%, N 7.44%, O 8.50%, S 8.46%であって、 $C_{22}H_{22}N_2O_2S$ に対する計算値であるC 69.84%, H 5.82%, N 7.41%, O 8.47%, S 8.47%に極めてよく一致した。また、プロトン核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、 $\delta 7.0 \sim 7.5$ ppm付近にチオフエン環のプロトンに基づく2Hのピーク、 $\delta 4.5$ ppm付近に $>N-CH_2CN$ 結合のプロトンに基づく2Hのピーク、 $\delta 3.7$ ppm付近に1.5転位したプロトンに基づく1Hのピーク、 $\delta 2.7$ ppm付近に $-CH_3$ 結合のプロトンに基づく3Hのピーク、 $\delta 1.3 \sim 2.5$ ppm付近に $-CH_2-$ 結合のプロトン

38

* トンとアダマンチリデン基に基づくプロトンの14Hのピークを示した。

さらに ^{13}C -核磁気共鳴スペクトル(^{13}C -NMR)を測定したところ、 $\delta 27 \sim 70$ ppm付近にアダマンチリデン基の炭素に基づくピーク、 $\delta 15.6$ ppm付近にメチル基の炭素に基づくピーク、 $\delta 110 \sim 160$ ppm付近にチオフエン環の炭素に基づくピーク、 $\delta 160 \sim 170$ ppm付近に $>C=O$ 結合の炭素に基づくピークが現われる。

上記の結果から、単離生成物は下記の構造式で示されるフルギミド化合物(16)であることを確認した。



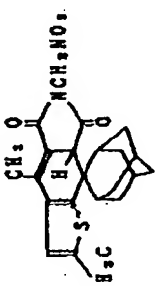
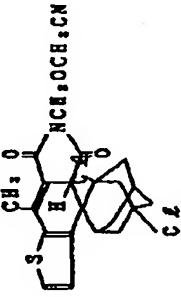
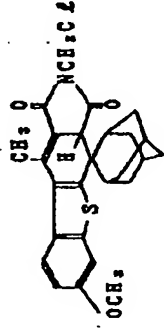
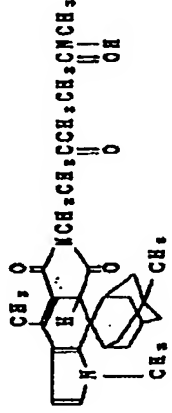
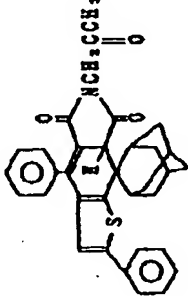
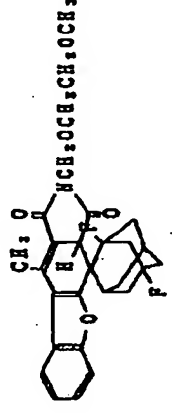
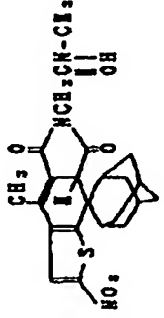
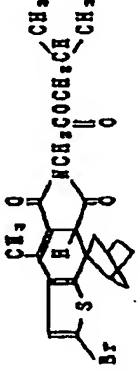
06

製造例17~34

製造例15~16と同様にして第2表に示したフルギド化合物又はフルギミド化合物を合成した。

※ 得られた生成物について製造例15と同様な構造確認の手段を用いて製造解析した結果、第2表に示す構造式で示される化合物であることを確認した。

第2表 (その1)

製造例No.	フルギド化合物又はフルギミド化合物	製造例No.	フルギド化合物又はフルギミド化合物
17		21	
18		22	
19		23	
20		24	

第2表 (その2)

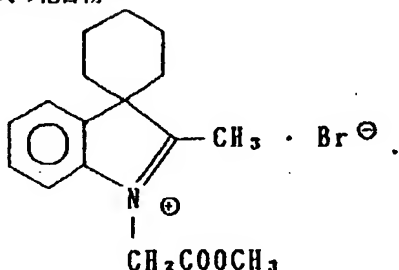
製造例No	フルギド化合物又はフルギミド化合物	製造例No	フルギド化合物又はフルギミド化合物
25		29	
26		30	
27		31	
28		32	

第2表 (その3)

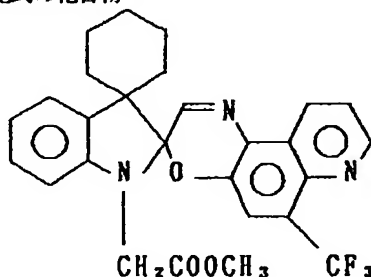
製造例No	フルギド化合物又はフルギミド化合物
33	
34	

製造例35

下記式の化合物

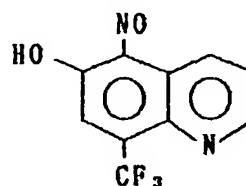


2.01g (0.0057mol) と下記式の化合物



この化合物の元素分析値は、C 65.12%, H 4.90%, N 8.51%, O 9.74%, F 11.73% であって、 $C_{27}H_{24}N_3O_3F_3$ に対する計算値である C 65.45%, H 4.88%, N 8.48%, O 9.69%, F 11.50% に極めてよく一致した。また、プロトン核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、 δ 6.5~9ppm 付近にキノリン環のプロトンとインドリン環のプロトンとオキサジン環のプロトンに基づく9Hのピーク、 δ 4ppm 付近に

20*



1.4g (0.0057mol) とピロリジン0.41g (0.0058mol) をエチルアルコール50mlに溶解し、2時間加熱還流した。

反応後、溶媒を除去し、シリカゲル上でのクロマトグラフィーにより、精製することにより下記式のスピロオキサジン化合物200mgを得た。

*

(35)

※



※

結合のプロトンに基づく2Hのピーク、 δ 3.7ppm 付近に—O—CH₃ 結合のプロトンに基づく3Hのピーク、 δ 1.3~2.1ppm 付近にシクロヘキサン環のプロトンに基づく10Hの巾広いピークを示した。さらに¹⁵C-核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、170ppm 付近にカルボニルの炭素に基づくピーク、 δ 100~160ppm 付近に、インドリンのベンゼン環とキノリン環とオキサジン環の炭素に基づく

50

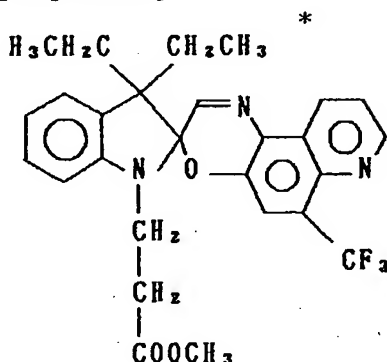
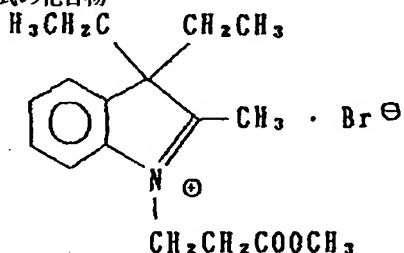
45

ピーク、 δ 125ppm付近にトリフルオロメチル基に基づくピーク、 δ 99ppmと δ 52ppm付近にスピロな炭素に基づくピーク、 δ 20~50ppm付近にメチル基とメチレン鎖の炭素に基づくピークを示した。

上記の結果から、単離生成物は上記の構造式(35)で示される化合物であることを確認した。

製造例36

下記式の化合物



この化合物の元素分析値は、C 65.23%, H 5.21%, N 8.56%, O 9.71%, F 11.29%であって、 $C_{27}H_{26}N_2O_3$ F_3 に対する計算値であるC 65.18%, H 5.27%, N 8.45%, O 9.93%, F 11.46%に極めて良く一致した。また、プロトン核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、 δ 6.5~9ppm付近にアロマティックなプロトンに基づくピーク、 δ 1.0ppm付近にエチル基のメチルのプロトンに基づくピーク、 δ 2ppm付近にエチル基のメチレンのプロトンに基づくピーク、 δ 3.5ppm付近に $-N-CH_2CH_2COOCH_3$ のプロトンに基づくピークを示した。また、 ^{13}C -NMRを測定したところ、 δ 170ppm付近にカルボニルの炭素に基づくピーク、 δ 100~160ppm付近にアロマティックな炭素、オキサジン環の炭素とトリフルオロメチル基の炭素に基づくピーク、 δ 99ppm付近にスピロな炭素に基づくピーク、 δ 50ppm付近に窒素に結合したメチレンの炭素に基づくピーク、 δ 20~40ppm付近に炭素に結合したメチル基とメチレン基の炭素に基づくピークを示した。上記の結果から単離生成物は上記の構造式(36)で示される化合物であることを確認した。

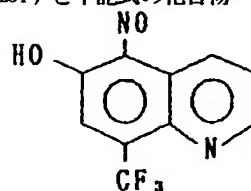
製造例37

下記式の化合物

※

46

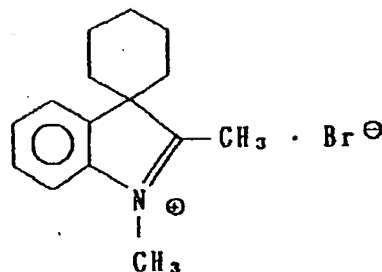
*2.0g (0.0057mol) と下記式の化合物



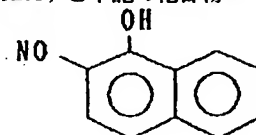
1.4g (0.0057mol) とピロリジン0.41g (0.0057mol) をエチルアルコール50mlに溶解し、2時間加熱還流した。

10 反応後、溶媒を除去し、シリカゲル上でのクロマトグラフィーで精製することにより、下記式のスピロオキサジン化合物150mgを得た。

(36)



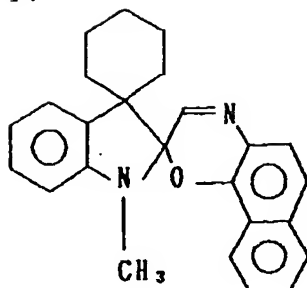
2.01g (0.0059mol) と下記の化合物



1.02g (0.0059mol) とピロリジン0.43g (0.006mol) をエチルアルコール50mlに溶解し、2時間加熱還流した。

反応後溶媒を除去し、シリカゲル上でのクロマトグラフィーにより精製することにより、下記式のスピロオキサジン化合物400mgを得た。

47

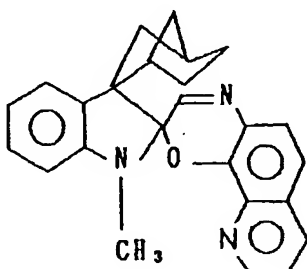


この化合物の元素分析値は、C 81.35%, H 6.60%, N 7.62%, O 4.43%であって、 $C_{25}H_{24}N_2O$ に対する計算値であるC 81.49%, H 6.57%, N 7.60%, O 4.34%に極めてよく一致した。また、プロトン核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、 $\delta 6.5 \sim 8.5\text{ppm}$ 付近にナフタレン環のプロトンと、インドリン環のプロトンと、オキサジン環のプロトンに基づく、11Hのピーク、 $\delta 2.8\text{ppm}$ 付近に $>N-CH_3$ 結合のプロトンに基づく3Hのピーク、 $\delta 1.3 \sim 2.0\text{ppm}$ 付近にシクロヘキサン環のプロトンに基づく10Hの幅広いピークを示した。さらに ^{13}C -核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、 $\delta 100 \sim 160\text{ppm}$ 付近にインドリンのベンゼン環、ナフタレン環およびオキサジン環の炭素に基づくピーク、 $\delta 99\text{ppm}$ と $\delta 56\text{ppm}$ 付近にスピロな炭素に基づくピーク、 $\delta 20 \sim 35\text{ppm}$ 付近にシクロヘキサン基とメチル基の炭素に基づくピークを示した。

上記の結果から単離生成物は上記の構造式(37)で示される化合物であることを確認した。

製造例38

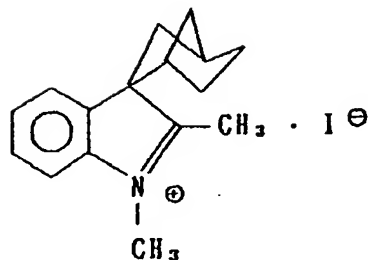
下記の化合物



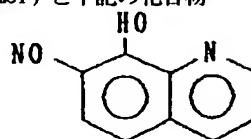
この化合物の元素分析値は、C 78.66%, H 6.09%, N 11.05%, O 4.2%であって、 $C_{25}H_{23}N_3O$ に対する計算値であるC 78.71%, H 6.08%, N 11.02%, O 4.2%に極めてよく一致した。また、プロトン核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、 $\delta 6.5 \sim 9\text{ppm}$ 付近にキノリン環のプロトン、インドリン環のプロトンおよびオキサジン環のプロトンに基づく10Hのピーク、 $\delta 2.7\text{ppm}$ 付近に $>N-CH_3$ 結合のプロトンに基づく3Hのピーク、 $\delta 1.3 \sim 2.5\text{ppm}$ 付近にノルボルナン環のプロトンに基づく10Hの幅広いピークを示した。さらに ^{13}C -核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、 $\delta 100 \sim \delta 160\text{ppm}$ 付近にインドリンのベンゼン環、ナフタレン環および ※

48

(37)



2.0g (0.0057mol) と下記の化合物



0.98g (0.0057mol) とピロリジン0.41g (0.0057mol) をエチルアルコール50mlに溶解し、2時間加熱還流した。

反応後、溶媒を除去し、シリカゲル上でのクロマトグラフィーにより、精製することにより下記式のスピロオキサジン化合物200mgを得た。

(38)

※オキサジン環の炭素に基づくピーク、 $\delta 99\text{ppm}$ と $\delta 52\text{ppm}$ 付近のスピロな炭素に基づくピーク、 $\delta 27 \sim 52\text{ppm}$ 付近にノルボルナン環の炭素に基づくピークを示した。上記の結果から単離生成物は上記の構造式(38)で示される化合物であることを確認した。

製造例39~55

製造例35~38と同様にて第3表に示したスピロオキサジン化合物を合成した。

得られた生成物について、製造例35と同様な構造確認の手段を用いて構造解析した結果、第3表に示す構造式で示される化合物であることを確認した。

第 3 表

製造例No	スピロオキサジン化合物	製造例No	スピロオキサジン化合物	製造例No	スピロオキサジン化合物
39		42		45	
40		43		46	
41		44			

51

52

第 3 表

製造例No	スピロオキサジン化合物	製造例No	スピロオキサジン化合物	製造例No	スピロオキサジン化合物
47		50		53	
48		51		54	
49		52		55	

実施例1

クロルスチレン70部、2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-メタクリロイルオキシエチル)プロパン30部からなる組成物に製造例15のフルギミド化合物0.2部

*を添加し、更にラジカル重合開始剤としてパーブチルND 1部を添加し、十分に混合した。この混合液をガラス板とエチレン-酢酸ビニル共重合体とから成るガスケットで構成された鋳型の中へ注入し、注型重合を行った。重

53

合は、空気炉を用い、30℃から90℃で18時間かけ、徐々に温度を上げて行き、90℃に2時間保持した。重合終了後、鋳型を空気炉から取出し、放冷後、厚さ5mmの重合体を鋳型のガラスからとりはずした。

さらに、製造例1で得たクロメン誘導体10部をシリコーンオイル100部中に分散させ、上記で得た重合体の板の表面に200℃、1時間含浸させた。その後、この板を冷水で冷却し、メタノールとアセトンで洗浄した。

クロメン誘導体は重合体表面から約2μmの深さまで含浸させていた。得られた形成品をスガ試験機株式会社製のキセノンロングライフフェードメーターFAL-15AX-HCにより疲労寿命を測定した。

また、目視により色調の変化を観察した。前記した疲労寿命は、クロメン誘導体とフルギド化合物又はフルギミド化合物について、夫々の化合物に基づく最大吸収波長における吸光度が初期(T_0)の吸光度の1/2に低下するのに要する時間($T_{1/2}$)で表わした。但し、 T_0 及び $T_{1/2}$ の吸光度は、いずれも夫々の化合物に基づく最大吸収波長における未照射の成形品の吸光度を引いた値であり、また、 T_0 の吸光度は光照射後60秒経過後に前記した疲労寿命の測定態様は、他の実施例や比較例においても同じである。また、前記した色調の変化の観察は、得られたフォトクロミック成形体の表層から観察し、かつ表層のフォトクロミック化合物の T_0 及び $T_{1/2}$ において観察したものである。前記した色調の観察態様は、他の実施例や比較例においても同じである。

結果を第4表に示した。

実施例2～10

実施例1において、用いた単量体、クロメン誘導体、フルギミド化合物の種類と量を変え、単量体に合わせて

54

公知の手段で重合を行った以外は実施例1と同様にした。結果を第4表に示した。

比較例1

クロルスチレン70部、2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン30部からなる組成物に製造例1のクロメン誘導体0.4部、製造例15のフルギミド化合物0.2部を添加し、更にラジカル重合開始剤としてパーブチルND1部を添加し、十分に混合した。この混合液をガラス板とエチレン-酢酸ビニル共重合体とから成るガスケットで構成された鋳型の中へ注入し、注型重合を行った。重合は、空気炉を用い、30℃から90℃で18時間かけ、徐々に温度を上げて行き、90℃に2時間保持した。重合終了後、鋳型を空気炉から取出し、放冷後、重合体を鋳型のガラスからとりはずした。

得られた成形品のフォトクロミック性能の評価は、実施例1と同様にして行なった。結果を第4表に示した。

実施例11

実施例1において、フルギミド化合物の代わりに製造例1で得たクロメン誘導体を0.3部添加し、更にクロメン誘導体の代わりに製造例35のスピロオキサジン化合物をシリコーンオイル中に分散させた以外はすべて実施例1と同様にした。結果を第5表に示した。

尚、色調はスピロオキサジン化合物の T_0 および $T_{1/2}$ における色調を観察した。

実施例12～21

実施例11において、用いた単量体、クロメン誘導体、スピロオキサジン化合物の種類と量を変え、単量体に合わせて公知の手段で重合を行なった以外はすべて実施例11と同様にした。結果を第5表に示した。

表 5

実施例 No.	重合体のモノマー組成	クロメン誘導 体の製造例No.	重合開始剤	含浸組成		スピロオキサ ジン化合物の T ₁ (時間)	クロメン誘導体 のT ₁ (時間)	T ₂ の色調	T ₁ の色調
				含浸油	スピロオキサジンの T ₁ (時間)				
11	BMDBP/C ₂ -St (30/70)	1 (0.3)	パーブチルND (1.0)	シリコーン (100)	35 (10)	74	92	グリーン	グリーン
12	ADC (100)	2 (0.6)	IPP (3.0)	"	36 (10)	72	80	グリーン	グリーン
13	TMP-TAC (100)	3 (0.5)	IPP (2.0)	"	37 (10)	74	68	グリーン	グリーン
14	BADBP/DAP (60/40)	4 (0.6)	IPP (3.0)	パーフルオロ油 (100)	38 (20)	68	81	ブラウン	ブラウン
15	BMDBP/St (50/50)	5 (0.01)	パーブチルND (1.0)	"	39 (3)	80	90	グレイ	グレイ
16	BADBP/ADC (70/30)	6 (1.0)	BPO (3.0)	"	40 (20)	70	75	グレイ	グレイ
17	DCIPE/St (70/30)	7 (3.0)	パーブチルND (2.0)	"	41 (50)	71	79	ブラウン	ブラウン
18	EGDMA/St (50/50)	8 (0.3)	パーブチルND (1.0)	"	42 (15)	82	95	アンバー	アンバー
19	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2/\text{BADBP}$ (50/50)	9 (2.0)	"	"	43 (40)	85	91	グレイ	グレイ
20	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2/\text{BADBP}$ (50/50)	10 (0.4)	"	"	44 (10)	83	88	アンバー	アンバー
21	BMDBP/C ₂ -St (30/70)	11 (0.4)	"	"	45 (8)	84	70	アンバー	アンバー

() 内は重量部を示す。

実施例22

(1) 重合体の製造

アリルグリコールカーボネート100部にラジカル重合開始剤としてジイソプロピルパーオキシカーボネート3部と製造例25のフルギミド化合物3部を添加し十分混* 50

* 合し、実施例1と同様にして重合し、厚さ5mmの重合体を得た。

(2) プライマー溶液の調製および塗布硬化

市販のプライマー溶液セビアンM46701 (ダイセル化学工業社製; 商品名) 111部 (樹脂濃度は、90重量%にな

57

るように調製した)に製造例11のクロメン誘導体0.5部を加え、十分攪拌しながら溶解した。このプライマー溶液を1 μ の孔のメンブランフィルターでろ過し、(1)で得られた基材に浸漬法で塗布し、引き上げ速度を調整し、硬化後のプライマー膜厚が1 μ になるようにした。塗布後、60℃で1時間乾燥することで、良好な外観のフォトリソミック性基材を得た。また、フォトリソミック

58

性能の評価は、実施例1と同様に行なった。

結果を第6表に示した。

実施例23~31

実施例22において、用いた重合体、フォトリソミック化合物、樹脂を第6表に示したものに代えた以外は、すべて実施例22と同様に行なった。結果を第6表に示した。

実験例 No	重合体のモノマー組成	フルギド及び フルギン 化合物の配量	重合開始剤	樹 脂 層		カッパ層 の厚さ (μ)	フタ及びフタ F化合物の T ₁ ρ (時間)	フタ及びフタ F化合物の T ₁ ρ (時間)	T ₁ の色調	T ₁ ρ の色調
				樹脂種類	フタ及びフタ F化合物の 配量例					
22	ADC (100)	25 (3)	IPP (3)	セビアン45701 (111)	11 (0.5)	1.0	69	74	グレイ	グレイ
23	XIC/DME (58/42)	26 (0.1)	—	PVA (000)	12 (0.5)	1.0	72	74	ブラウン	ブラウン
24	XIC/HPA/DVB (10/50/40)	77 (1.5)	ジメチルベンジジカルボ (0.01) IPP (0.3)	PHENEX (000)	13 (20)	1.0	76	80	アンバー	アンバー
25	XIC/PETTP (70/30)	28 (2.0)	—	PAN (000)	14 (20)	5.0	76	73	グレイ	グレイ
26	MMA/DEGDMA (70/30)	29 (0.1)	パーブチルND (1.0)	ビニル・エーテル型 エポキシ樹脂 (000)	1 (0.5)	1.0	77	79	ブラウン	ブラウン
27	St/DVB (80/20)	30 (0.01)	"	エポキシ・エーテル型 エポキシ樹脂 (000)	4 (0.1)	3.0	80	86	ブラウン	ブラウン
28	BADBP/TEBH/DAP (50/30/20)	31 (0.2)	IPP (3.0)	トスアライルA (100)	8 (5)	2.0	83	84	アンバー	アンバー
29	HEMA/XIC/BMA (30/20/50)	32 (1.0)	パーブチルND (1.0)	トスアライルC (100)	6 (5)	4.0	72	73	ブラウン	ブラウン
30	CH ₂ =C(CH ₃) ₂ /DVB (50/50)	33 (1.0)	"	トスアライルE (100)	9 (30)	3.0	74	76	アンバー	アンバー
31	DEGDMA/BMA (40/60)	34 (1.0)	"	YP9341 (100)	10 (30)	3.0	75	79	アンバー	アンバー

内は重量部を示す。

实施例32

実施例22において、フルギミド化合物の代わりに製造例12で得たクロメン誘導体を3部混合し、更にクロメン誘導体の代わりに製造例46のスピロオキサジン誘導体0.5部をプライマー中へ添加した以外は、すべて実施例22 * 50

*と同様にした。結果を第7表に示した。尚、色調は、スビロオキサジン化合物のT₀およびT_{1/2}における色調を観察した。

実施例33~41

実施例32において、用いた重合体、フォトクロミック

化合物、樹脂を第7表に示したものに代えた以外はすべて * 実施例32と同様にした。結果を第7表に示した。

第 7 表

実施例 No	重合体のモノマー組成	クロメン誘導 体の製造例No	重合開始剤	樹 脂		カヤール の長さ (μ)	重合体のT _{1/2} (時間)	T ₀ の色調	T _{1/2} の色調
				樹脂種類	重合体のT _{1/2} (時間)				
32	ADC (100)	12 (0.5)	IPP (0.5)	セリアンA46701 (100)	46 (0.5)	0.5	58	ブラウン	ブラウン
33	XIC/DME (58/42)	13 (0.1)	—	PVA 1000	47 (0.5)	1.0	74	ブラウン	ブラウン
34	XIC/HPA/DVB (10/50/40)	14 (1.5)	ジメチルベンゾイル (0.01) IPP (0.3)	PHENOL (100)	48 (2.0)	1.0	75	アンバー	アンバー
35	XIC/PETTP (70/30)	1 (2.0)	—	PAN 1000	49 (2.0)	5.0	76	グリーン	グリーン
36	MMA/DEGDMA (70/30)	2 (0.1)	パーブチルND (1.0)	ポリメチル メタクリレート (100)	50 (0.5)	1.0	82	グリーン	グリーン
37	St/DVB (80/20)	3 (0.2)	—	ポリメチル メタクリレート (100)	51 (0.1)	3.0	75	グリーン	グリーン
38	BADP / TRM / DAP (50/30/20)	4 (1.0)	IPP (3.0)	トスアライムA (100)	52 (5)	2.0	75	ブラウン	ブラウン
39	BMA / XIC / BMA (30/20/50)	5 (1.0)	パーブチルND (1.0)	トスアライムC (100)	53 (5)	4.0	84	グレイ	グレイ
40	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ / DVB (50/50)	6 (1.0)	—	トスアライムE (100)	54 (30)	3.0	81	グレイ	グレイ
41	DEGDMA/BMA (40/60)	7 (1.0)	—	YP9341 (100)	55 (30)	3.0	79	ブラウン	ブラウン

() 内は重量部を示す。

フロントページの続き

(72)発明者 百田 潤二

山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達
株式会社内

(56)参考文献 特開 昭59-215382 (JP, A)